ÜBER DIE

ZUSAMMENSETZUNG DES APATITS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

J. L. HOSKYNS-ABRAHALL

AUS WOODSTOCK, ENGLAND.

MÜNCHEN 1889.

DRUCK VON H. KUTZNER

FÄRBERGRABEN 29.

Einleitung.

Im Jahre 1883 veröffentlichte A. VÖLCKER[1]) eine Abhandlung über die Zusammensetzung des Apatits, in welcher er, gestützt auf eine Reihe von Analysen, zu dem Resultat gelangte, dass dem Mineral nicht die Formel $Ca_5 (PO_4)_3 (F\ Cl)$ zukommen könne, wie man früher (nach G. ROSE[2]) allgemein annahm, sondern dass vielmehr ein Theil, und zwar oft der Haupttheil der Halogene durch Sauerstoff ersetzt sei. Es ist desshalb das Mineral nach ihm als eine isomorphe Mischung des basischen Phosphats $Ca_{10} (PO_4)_6 O$ mit dem Apatit-Phosphat der gewöhnlichen Formel anzusehen. In der That enthielt kaum ein einziger der von ihm untersuchten Apatite mehr als die Hälfte der theoretischen Halogen-Menge, während in Einzelnen sogar kaum der siebente Theil derselben vorhanden war.

Seine Arbeit ist jedoch in verschiedener Beziehung unzureichend, um die aus derselben gezogenen Schlüsse als genügend gesichert erscheinen zu lassen. Schon Herr Prof. GROTH[3]) machte bei dem Erscheinen der Arbeit darauf aufmerksam, dass das von genanntem Autor analysirte Material zum grössten Theil solches von den allerunreinsten Vorkommen war. Dieses gilt namentlich von den untersuchten norwegischen und canadischen, vollständig undurchsichtigen und trüben Apatiten. In der einzigen Analyse, welche mit verhältnissmässig reinem Apatit gemacht wurde, nämlich mit dem gelben Spargelstein aus Spanien (den VÖLCKER in Verwechslung mit der tief blaugrünen, norwegischen Varietät, Moroxit nennt), hat er den Fluorgehalt nicht bestimmt. Weiters sind seine Analysen des norwegischen Minerales nicht vollständig, indem der Verlust bei jeder einzelnen Analyse zwischen 1 und 2% schwankt. HOFFMANN[4]) hat hiergegen durch eine grosse Reihe Analysen von canadischen Apatiten (allerdings ebenfalls unreinen) gefunden, dass alle ungefähr die theoretische Menge Fluor enthalten, während reine Fluorapatite, vor und nach dem Erscheinen der VÖLCKER'schen Abhandlung vielfach mit demselben Erfolg

---

[1]) A. VÖLCKER, die chemische Zusammensetzung des Apatits, erschlossen aus zahlreichen eigenen vollständigen Analysen und ausgedrückt durch eine abgeänderte Apatitformel. Inaug. Dissert., Giessen 1883. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 16,2460.

[2]) G. ROSE, Ann. Phys. Chem. 9,185.

[3]) Zeitschr. für Kryst. u. Min. 11,107.

[4]) CHR. HOFFMANN, Geol. Survey of Canada 1879. Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 4, 383.

wie HOFFMANN analysirt worden sind[1]). Die Resultate dieser und ähnlicher Analysen sind aber nicht hinreichend, um die VÖLCKER'schen Ansichten zu entkräften. Die Ergebnisse VÖLCKER's stehen nicht allein. RENGERT[2]), HILGER[3]), DUNNINGTON[4]), PENFIELD[5]), VIVIER[6]) und SAUER[7]) haben durchweg mit reinen, durchsichtigen Apatiten von den verschiedensten Fundorten einen für die Formel zu niedrigen Halogen-Gehalt gefunden.

Herr Prof. GROTH hat in seinem Referat (l. c.) über die VÖLCKER'sche Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, dass die von demselben gefundene Thatsache erklärt werden kann durch die Annahme einer Ersetzung des Fluors durch Hydroxyl. Eine solche Ersetzung kommt nach PENFIELD[8]) im Amblygonit von verschiedenen Fundorten vor, indem dieselben die Formel [Al, Mn, (H_3)] [Li Na] PO_4 [F (OH)] ergeben. Der Fluor- und Wassergehalt in diesem Mineral schwankt in entgegengesetzten Richtungen von Fluor 11,26, Wasser 1,75 bis Fluor 1,75 Wasser 6,61, während die Atomverhältnisse ihrer Summe zur Phosphorsäure (nach Abzug eines Theils des Wassers, um den Aluminium-Mangan-Gehalt mit Wasserstoff zu vervollständigen) beinahe constant bleiben. Dieselbe Annahme machen BRUSH und DANA[9]), um die Aehnlichkeit der Krystallform des Wagnerits, Mg_2 PO_4 F, und des Triploidits (Fe", Mn", Ca)$_2$ PO_4 (OH) zu erklären, und PENFIELD und HARPER[10]) deuten in derselben Weise die Zusammensetzung des Herderits, Ca Be (PO_4) [F, (OH)], sowie die Analysen einiger Manganapatite[11]). Unter den letzteren findet sich aber nur eine, von einem besonders unreinen Exemplar, welche beinahe die theoretische Halogen-Menge aufweist, in der Wasser gefunden war, während diejenigen der weissen krystallisirten Exemplare von Branchville (Conn.) kein Wasser und einen sehr niedrigen Halogen-Gehalt zeigen. Ein Durchblick der früheren Analysen zeigt, dass dieser Fall keine Ausnahme ist. Wo der Halogen-Gehalt und besonders wo der Chlorgehalt gross ist, da finden wir sehr oft erhebliche Mengen Wasser, während die Apatite, welche einen kleineren Halogen-Gehalt

---

[1]) z. B. P. NIKOLAJEW, G. D. v. ROMANOWSKY's Mat. z. Geol. d. Turkestan. St. Petersburg 1884. S. 151. Zeits. Kryst. Min. 11, 389. MATS WEIBULL: Berichte Deutsch. Chem. Ges. 20, 1525.

[2]) RENGERT: C. J. RAMMELSBERG's Handb. d. Mineralchemie. Leipzig 1860. S. 983.

[3]) HILGER: SANDBERGER: Neues J.B. Min. etc. 1885, 172. Zeitsch. Kryst. Min. 12, 315.

[4]) DUNNINGTON Chemical. News. 1884. 1301. Zeitsch. Kryst. Min. 11. 436.

[5]) S. PENFIELD: Amer. Journ. Sc. 3, 19, 367. Zeitsch. Kryst. Min. 5. 508.

[6]) A. VIVIER: C. R. RENDUS 1884. 99. 709. Zeitsch. Kryst. Min. 11. 196.

[7]) A. SAUER: Erläuterungen z. Geol. Specialkarte d. Kgr. Sachsen, Sect. Wiesenthal. 1884. 51. Zeitsch. Kryst. Min. 11. 412.

[8]) S. PENFIELD: American Journal of Science 1880. III. 18. 295. Zeitsch. Kryst. Min. 4. 380.

[9]) BRUSH and DANA: Amer. Journ. Sc. III. 15. July. Zeitsch. Kryst. Min. 2. 529

[10]) PENFIELD and HARPER: Amer. Journ. Sc. III. 32. 107. Zeitsch. Kryst. Min. 12. 499.

[11]) PENFIELD: Amer. Journ. Sc. 3. 19. 367. Zeitsch. Kryst. Min. 5. 508.

aufweisen, gewöhnlich beinahe wasserfrei sind. Grosser Wassergehalt kommt mit kleinem Halogen-Gehalt nur dann zusammen vor, wenn grosse Mengen Eisen (oder Kupfer) vorhanden sind. In der That scheint es, dass die Verbindung 3 $Ca_3 (PO_4)_2$ $Ca Cl_2$, wie Chlorcalcium selbst, leicht Wasser aufnimmt und dasselbe nur theilweise bei 100° abgibt.

Die Richtigkeit jener Annahme Prof. GROTH's konnte aber nur durch neue, besonders auf diesen Punkt gerichtete Analysen definitiv entschieden werden. Der Wassergehalt der Verbindung $Ca_5 (PO_4)_3 OH$ beträgt nur 1,78 Procent, und dieser ist natürlich vermindert, wo, wie in allen krystallisirten Apatiten, der Halogen-Gehalt erheblich ist. Um diese Frage zu entscheiden, wurde vorliegende Arbeit auf den Vorschlag des Herrn Prof. GROTH unternommen und in dem mineralogischen Laboratorium der königl. Akademie zu München ausgeführt.

Analytische Methode.

Wasserbestimmung. Der Verlust bei 100° und beim Erhitzen über dem Gebläse wurde in allen Fällen bestimmt. Dass bei dieser Operation keine wesentliche Menge Fluors verloren ging, beweist die Kleinheit des gesammten Verlustes, sowie die Thatsache, dass nach dem Glühen mit Bleioxyd der Verlust nicht kleiner, sondern in der That wegen der Zersetzung des Tiegels etwas grösser gefunden wurde.

Fluorbestimmung. Zur Ermittelung dieses Elementes wurden verschiedene Methoden angewendet. Früher wurde die Methode WÖHLER's (modificirt durch FRESENIUS) allgemein gebraucht, ihre Unbequemlichkeit wird durch die geringe Anzahl direkter Fluorbestimmungen, welche damit angestellt und veröffentlicht wurden, bewiesen. PENFIELD und DANA haben in neuerer Zeit eine grosse Anzahl analytische Bestimmungen von Fluorphosphaten mittelst einer anderen von Ersterem angegebenen Methode[1]) ausgeführt. Dieselbe beruht auf der Zersetzung des Minerals durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Kieselsäure und Aufnahme des Fluorsiliciums in Wasser. Der Gehalt der Lösung an Kieselfluorwasserstoffsäure wird dann nach Zusatz von Kaliumchlorid und Alkohol titrimetrisch bestimmt. Der Vortheil dieser Methode gegenüber derjenigen WÖHLER's ist nicht recht ersichtlich. Dieselbe nimmt fast noch mehr Zeit in Anspruch, und gut stimmende Resultate werden, wie bei der WÖHLER'schen Methode, auch nur bei Anwendung grösserer Quantitäten des Minerals erhalten.

Zunächst wurden auch von mir Bestimmungen nach der von FRESENIUS resp. BRANDT modificirten WÖHLER'schen Methode, mit einem etwas vereinfachten Apparat, ausgeführt. Allein die Umständlichkeit der Methode, die grosse Quantität kostbaren Materiales, welche erforderlich ist, um genaue Resultate zu erhalten, endlich die Unsicherheit bezüglich der vollständigen Zersetzung des Minerals, die sehr leicht durch einen schützenden Ueberzug von schwefelsaurem Calcium gehindert werden konnte, veranlassten mich, diese Methode aufzugeben.

---

[1]) S. L. PENFIELD. Amer. Journ. Sc (3) 1. 27.

Ich versuchte desshalb die Bestimmung nach der neuerdings von A. CHAPMAN[1]) angegebenen Methode vorzunehmen. Diese beruht auf der Fällung des Fluorcalciums durch essigsaures Ammon. Es wurde aber gefunden, dass einerseits der so erhaltene Niederschlag von der Phosphorsäure weder durch Auswaschen noch durch einmaliges Wiederfällen befreit werden konnte, und dass er anderseits in Essigsäure nicht vollständig unlöslich ist.

Versucht wurde auch die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung und des Fluors aus dem Filtrat mit Schwefel-Ammonium und Ammoniak als Fluorcalcium. Diese Methode ist aber desshalb nicht anwendbar, weil das Fluorcalcium meistens von der grossen Quantität Ammonium-nitrat und Ammonium-molybdat gelöst wird.

Bessere Resultate wurden erhalten bei der Fällung der salpetersauren Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, und Entfernung des Silberphosphats mit Ammoniak. Die letzte Spur Silber wird durch alternirendes Waschen mit Schwefelammonium und Cyankalium entfernt. Die Methode ist brauchbar aber Zeit raubend. Das Auswaschen muss im Finstern ausgeführt werden der Rückstand enthält jedoch immer ein wenig Phosphorsäure.

Die im Folgenden zur Anwendung gebrachte Methode endlich beruht auf der Ersetzung der Halogene durch Sauerstoff. Das geglühte Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, diese im Luftbad abgedampft und der Rückstand geglüht. Diese Operation wurde bis zur Gewichts-Constanz wiederholt. Ist in dem Apatit Chlor vorhanden, so muss man natürlich eine Korrektion bei der Fluorberechnung einführen.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile des verwendeten, sehr reinen Apatits war es nicht nothwendig, sich der von anderen Autoren zur Untersuchung unreiner Apatite gebrauchten umständlichen Methoden zu bedienen. Die angewendete Methode war ähnlich der von VÖLCKER gebrauchten, mit dem Unterschied, dass das Eisen mit Calcium zusammen als Oxalat gefällt und darnach besonders bestimmt wurde.

Kalk wurde mit oxalsaurem Ammoniak aus der salzsauren Lösung gefällt; war viel **Eisen** vorhanden, so wurde dies vorher mittelst schwefliger Säure reducirt, und nach Wägung mit dem Kalk durch Schwefelammonium getrennt und als Oxyd bestimmt. **Phosphorsäure** wurde mit Magnesia-Gemisch aus dem Filtrat von dem Calciumoxalat gefällt; in einigen Fällen auch mittelst der Molybdatmethode bestimmt.

Das **Natrium** in dem spanischen Apatit wurde durch Fällung der Lösung mit Ammoniak, und nachherigem Zusatz von Oxalsäure, Eindampfen des Filtrats, und Umwandlung in schwefelsaures Salz bestimmt.

---

[1]) A. CHAPMAN. Chemical News, 54, 287.

Apatit aus dem Zillerthal.

Die „Gründe“ des Zillerthals sind wohlbekannte Fundorte von reinem Apatit. Das Mineral kommt mit Glimmer und Feldspath in Klüften des Gneisses vor. Das Material bestand aus fast farblosen, bei grösserer Dicke hell-violet oder gelblich gefärbten Krystallbruchstücken. In der durchsichtigen Grundsubstanz bemerkte man leichte schimmernde Wölkchen, welche durch Flüssigkeit enthaltende Kanäle hervorgebracht werden. Ausser diesen amorphen Einschlüssen waren auch noch hexagonale, theilweise mit doppelbrechender, theilweise mit scheinbar (in basischer Platte) einfachbrechender Substanz erfüllte Einschlüsse vorhanden. Viele der letzteren enthielten Flüssigkeitseinschlüsse und bestanden wahrscheinlich aus Apatit von etwas verschiedener Zusammensetzung. Die Libelle in einem solchen Flüssigkeits-Einschlusse verschwand bei 31°; die Flüssigkeit bestand demnach wahrscheinlich aus Kohlensäure. Die Menge dieser Einschlüsse ist jedoch zu gering, um auf die Analyse irgend einen Einfluss auszuüben.

Spuren von Eisen, Mangan und Chlor begleiteten allein die Hauptconstituenten, Kalk, Phosphorsäure und Fluor. Das Mineral löste sich in verdünnten Säuren gewöhnlich ohne Rückstand. Der Verlust bei 100° schwankte von 0,01 bis 0,08 Procent, bei Glühhitze von 0,12 bis 0,22. Der Fluorgehalt wurde in verschiedenen Beispielen mittelst der WÖHLER'schen Methode zu (1,86 und 1,67); 1,15; 0,42; 0,46 — mit der Acetat-Methode zu (0,56 und 0,68) — mit der Silber-Methode zu 1,41 — mit der Salpetersäure-Methode zu 1,54; (1,84, 2,05 und 1,69) gefunden.

Demzufolge scheint es, dass der Fluorgehalt nicht constant ist, sondern von 0,4 bis ungefähr 2 Procent schwankt. Mit diesem Resultat stimmen die Phosphorsäure- und Kalkbestimmungen, deren jede ein Mittel abgibt zur Berechnung des Fluors nach der Formel:

$$F = 4 \cdot (43{,}22 - P) = 3{,}032 \cdot (56{,}78 - Ca),$$

worin F, P, und Ca die Procenttheile Fluor, Phosphorsäure und Kalk in dem geglühten Mineral bedeuten, für welches wir die Formel $Ca_{10}(PO_4)_6[O(F_2)]$ annehmen müssen.

Resultate der Analysen.

I.

0,4666 gr Apatit (bei 100° getrocknet) verloren bei Glühhitze 0,0010 gr. Vom Rückstand lieferten 0,4440 gr 0,2497 Kalk und 0,2964 Magnesiumpyrophosphat.

Daher wurde gefunden: Verlust bei Glühhitze 0,22%; Kalk (im Rückstand) 56,24%; Phosphorsäure 42,67%.

Aus dem Kalk berechnet sich 1,64% Fluor, aus der Phosphorsäure 2,20%.

II.

2,6266 gr Apatit (bei 100° getrocknet) verloren bei Glühhitze 0,0040 gr. Vom Rückstand lieferten 0,8196 gr nach der Acetat-Methode 0,0124 unreines Fluorcalcium, dieses wurde zweimal mit Salpetersäure gelöst und abgedampft um das Fluor zu eliminiren, wieder gelöst, und, nach Ausscheiden von phosphorsaurem Kalk mit Ammoniak, mittelst oxalsaurem Ammoniak in Kalk verwandelt. Es lieferte 0,0082 Kalk.

0,4686 gr desselben geglühten Apatits lieferten 0,2658 Kalk und 0,3179 Pyrophosphat.

0,4317 gr desselben lieferte 0,2441 Kalk und 0,2891 Pyrophosphat.

0,8360 gr desselben nur getrockneten (bei 100°) Apatits lieferten 0,0105 unreines Fluorcalcium und daraus 0,0069 Kalk.

Daher wurde gefunden: Verlust bei Glühhitze 0,15%; Kalk (im Rückstand) 56,72 resp. 56,55%; Phosphorsäure 43,39 resp. 42,86%; Fluor (im geglühten Apatit) 0,79% aus dem Fluorcalcium, 0,68% aus dem Kalk; im nur getrockneten Apatit 0,61% aus dem Fluorcalcium, 0,56% aus dem Kalk.

Aus der Kalkbestimmung (Mittel) berechnet sich 0,43% Fluor, aus der Phosphorsäure 0,36%.

III.

2,3635 gr Apatit verloren bei 100° 0,0019 und bei Glühhitze 0,0029. Vom Rückstand lieferten 0,6349 gr nach der Acetat-Methode 0,0217 Fluorcalcium (unrein), welches beim Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,0050 verlor.

In ähnlicher Weise lieferten 0,7796 gr 0,0320 Fluorcalcium (unrein), welche 0,0058 verloren. Aus den Filtraten u. s. w. erhielt man 0,4131 Kalk und 0,5078 Pyrophosphat. 0,9442 gr desselben geglühten Apatits verloren beim Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,0085. Aus dem Rückstand erhielt man 0,5266 Kalk.

Daher wurde gefunden: Verlust bei 100° 0,08%; bei Glühhitze 0,12%; Kalk (im Rückstand) 55,52 resp. 55,77%; Phosphorsäure 42,91%; Fluor aus dem Fluorcalcium 1,74 resp. 2,10%; aus dem Verlust desselben mit Salpetersäure 1,35 resp. 1,28%; aus dem Verlust des Apatit selbst mit Salpetersäure 1,54%.

Aus dem Kalk (Mittel) berechnet sich Fluor 3,44%, aus der Phosphorsäure 1,24%.

IV.

6,9582 gr Apatit verloren bei 100° 0,0040, bei Glühhitze 0,0091. Vom Rückstand lieferten 0,8289 gr nach der Acetat-Methode mit Wiederlösung und Wiederfällung des Präcipitäts 0,0163 Fluorcalcium, welches noch Phosphorsäure enthielt. Diese Phosphorsäure wurde mittelst der Molybdat-Methode in Magnesiumpyrophosphat verwandelt, von welchem es 0,0019 lieferte. Die Filtrate lieferten 0,4503 Kalk und 0,5414 Pyrophosphat. Hier war auch ein kleiner unlöslicher Rückstand, welcher 0,0005 beträgt.

1,1370 gr. des geglühten Apatits lieferte durch die Silber-Methode 0,0392 Fluorcalcium, welches noch Phosphorsäure enthielt und 0,0053 Magnesiumpyrophosphat lieferte. Hier blieb auch ein kleiner Rückstand 0,0014. Bestimmungen des Fluors durch die Salpetersäure-Methode:

0,5699	gr	verloren	0,0061
0,5628	„	„	0,0067
0,5371	„	„	0,0053

1,0341 gr. des geglühten Apatits lieferten 0,5822 Kalk und 0,6859 Pyrophosphat.

Daher wurde gefunden: Verlust bei 100° 0,06; bei Glühhitze 0,13; Kalk (im Rückstand) 55,74 resp. 56, 06; Phosphorsäure 42,42 resp. 42,48; Fluor aus dem Fluorcalcium der Acetat-Methode 0,96, corrigirt 0,83; der Silber-Methode 1,68, corrigirt 1,41; aus der Salpetersäure-Methode 1,84; 2,05; 1,69.

Aus dem Kalk (Mittel) berechnet sich Fluor 2,67; aus der Phosphorsäure 3,08.

Die Bestimmungen des Fluors nach der Methode WÖHLER's sind folgende:

Zwei Bestimmungen mit demselben Exemplar: 1,8617 gr geglühter Apatit lieferten 0,0472 Fluorsilicium, und 2,4376 gr. lieferten 0,0538.

Mit verschiedenen Exemplaren 2,0427 lieferte 0,0321;

1,5783 „ 0,0091;

2,1698 „ 0,0137.

Aus diesen Analysen berechnet sich der Fluorgehalt zu (1,86 und 1,67); 1,15; 0,42; 0,46.

Stellen wir diese Resultate tabellarisch zusammen, so haben wir

	I	II	III	IV	Mittel aus allen Bestimmungen
Rückstand	—	—	—	0,09	
Verlust bei 100°	Nicht bestimmt		0,08	0,06	
„ bei Glühhitze	0,22	0,15	0,12	0,13	
Kalk	56,23	56,64	55,65	55,90	56,22
Phosphorsäure	42,71	43,13	42,91	42,45	42,86
Fluor (ber.	1,82)	0,62	1,54	1,86	1,54
	100,77	100,39	100,10	100,21	100,62
Sauerstoff aequ. Fluor	0,76	0,26	0,65	0,78	0,65
	100,01	100,13	99,45	99,43	99,97

Hier ist unter I nur der berechnete Fluorgehalt gegeben, unter II, III und IV nur directe Bestimmungen, und wo (III, IV) Bestimmungen nach der Salpetersäure-Methode gemacht worden sind, sind diese allein gegeben. Dagegen in dem Mittel sind alle Fluorbestimmungen, direkte und indirekte, vereinigt.

Für den höchsten gefundenen Fluorgehalt berechnet sich aus der Formel $Ca_5 (PO_4)_3 [F (OH)]$ der kleinste Glühverlust zu 0,94%, für den mittleren Fluorgehalt zu 1,32%. Die in Wirklichkeit jedoch gefundenen Werthe sind erheblich niedriger, nämlich 0,22; 0,14; 0,12; 0,15; 0,13. Demgemäss bleiben nur (wenn man nicht die Annahme eines neuen Elementes machen würde) folgende Alternativen, abgesehen von der Annahme, dass ein Theil des Fluors durch Sauerstoff substituirt ist: 1. dass das Fluor in allen Analysen zu niedrig, und die Phosphorsäure und der Kalk viel zu hoch gefunden wurden. (Theorie für $Ca_5 (PO_4)_3 F$ ist Kalk 55,54, Phosphorsäure 42,26, Fluor 3,79 = 101,59). 2. Dass das Fluor durch Hydroxyl ersetzt ist, welches nicht bei starker Glühhitze abgegeben wird. Beides ist unwahrscheinlich.

Apatit von Jumilla (Spanien).

Dieser Apatit besteht aus topas-gelben, nach der Hauptaxe verlängerten Krystallen. Er kommt in Hohlräumen eines vulkanischen Gesteins vor und ist mit kleinen hexagonalen Tafeln von Eisenglanz verwachsen. Er ist glashell, enthält aber viele Flüssigkeitseinschlüsse, und ist viel leichter zerreiblich, als der Zillerthaler Apatit. Das Pulver löst sich schnell und ohne Rückstand in Säuren. Neben den normalen Constituenten enthält er Eisen, Natrium und Chlor in bestimmbarer Quantität.

Resultate der Analysen.

I.

2,5677 gr des Apatits verloren bei 100° 0,0009 und bei Glühhitze 0,0054. Vom Rückstand lieferten 0,6084 gr durch Fällung mit Oxalsäure (nach Reduction der Lösung mit schwefliger Säure) 0,3425 Kalk und Eisenoxydul, aus welchem Gemisch 0,0065 Eisenoxyd und 0,3373 Kalk erhalten wurden, sowie 0,3907 Pyrophosphat.

Von demselben Rückstand verloren 0,4461 gr nach dem Abdampfen mit Salpetersäure 0,0060, und lieferten durch die Molybdat-Methode 0,2865 Pyrophosphat.

0,8364 gr desselben verloren beim Abdampfen mit Salpetersäure 0,0111.

1,5068 gr desselben lieferte durch Fällung der Salpetersäure-Lösung mit Silbernitrat 0,0264 Silberchlorid.

II.

1,1362 gr geglühten Apatits lieferten 0,0128 Natriumsulfat. Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Verlust bei 100°	0,04
„ „ Glühhitze	0,21
Kalk etc.	55,45
Eisenoxyd	1,07
Natriumoxyd	0,44
Phosphorsäure (41,08 u. 41,16)	41,12
Fluor (1,99 u. 1,96)	1,98
Chlor	0,24
	100,55
Sauerstoff aequ. den Halogenen	0,89
	99,66

Hier ist der Phosphorsäuregehalt ersichtlich viel niedriger als er nach der Theorie sein sollte. Lanthan, Didym und Cer, welche nach DE LUNA (Comptes Reudus 63, 220) in diesem Apatit vorhanden sind, habe ich wegen Mangel an Material nicht zu bestimmen versucht. Sie sind natürlich mit dem Kalk gewogen.

Apatit von Ehrenfriedersdorf (Sachsen).

Dieser Apatit kommt bekanntlich mit Flusspath auf den Zinnerzgängen vor. Auf dem mir vorliegenden Exemplar bildet der Apatit hellgrüne, durchsichtige Krystalle, von sehr glasähnlichem Aussehen. Er enthält sehr kleine Flüssigkeitseinschlüsse; die Libellen bleiben bis 150° unverändert. Er ist schwer zerreiblich. Das Pulver wird beim Erhitzen grünlich-blau. Beim Abdampfen mit Salpetersäure bleibt ein hellrosenrother Rückstand, welcher beim Glühen grün-blau wird. (Dasselbe war auch bei dem Zillerthaler Apatit der Fall, doch waren die Farben viel schwächer). Er dürfte daher wohl Mangan enthalten. Nachgewiesen wurde ausserdem eine Spur Eisen und zweifelhaft auch eine Spur Chlor.

Resultat der Analyse.

0,9947 gr des Apatits verloren bei 100° nichts, bei Glühhitze 0,0011, bei Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,0131. Der Rückstand lieferte 0,0006 unlösliche Substanz, 0,5595 Kalk, Eisenoxydul und Manganoxydul, in welchem Gemisch 0,0054 gr Mangan- und Eisenoxyd (wahrscheinlich zu niedrig) gefunden wurden. Ein kleiner Niederschlag war bei Zusatz von Ammoniak zum Filtrat entstanden: er betrug nur 0,0010 gr, und wurde als Manganpyrophosphat verrechnet. Das Filtrat lieferte 0,6496 Magnesiumpyrophosphat.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Verlust bei 100°	—
„ „ Glühhitze	0,11
Unlöslicher Rückstand	0,06
Kalk	55,83
Eisen- und Manganoxydul	0,56
Phosphorsäure	42,07
Fluor	2,27
	100,73
Sauerstoff aequ. Fluor	0,95
	99,78

Der Phosphorsäuregehalt ist auch hier niedriger als der Formel entspricht.

In allen diesen Beispielen ist der Fluorgehalt des Apatits viel niedriger als er der Formel $Ca_5 (PO_4)_3 F$ nach sein sollte. Die aus den Analysen berechneten Aequivalentverhältnisse sind:

	Kalk	:	Phosphorsäure	:	Fluor	:	Wasser (Glühverlust)
Zillerthal I	2008	:	1805	:	96	:	25
II	2023	:	1822	:	33	:	17
III	1987	:	1813	:	81	:	13
IV	1996	:	1795	:	99	:	14
Jumilla	2034	:	1738	:	112	:	25
Ehrenfriedersdorf	2010	:	1778	:	119	:	12
[Branchville (Conn.)	1964	:	1752	:	144	:	—]

Die letzten Verhältnisse sind aus einer Analyse von PENFIELD[1]) berechnet. Die Anwesenheit von Wasser dürfte hier kaum unbemerkt geblieben sein, denn dieser Autor hat immer seine Fluor- und Wasser-Aequivalente zusammen berechnet. Der Apatit war weiss und durchsichtig.

Wir müssen daher bis auf weiteres annehmen, dass das Fluor im Apatit durch Sauerstoff ersetzbar ist. Die Formel muss verdoppelt und $Ca_{10} (PO_4)_6 (F_2, Cl_2, O)$ geschrieben werden, und wir müssen darin die Anwesenheit einer zweiwerthigen Gruppe von zwei unter sich gebundenen Fluoratomen annehmen. Wahrscheinlich kommt dieselbe Atomgruppe in beinahe allen Fluorverbindungen vor, wie z. B. in der Flusssäure nach ihren vielen Doppelsalzen. $Ag HF_2$, KHF_2 u. s. w., in Kieselfluorwasserstoff $(HF_2)_2 Si F_2$ u. s. w.

Die isomorphe Vertretung der Gruppe durch das Sauerstoffatom hat nichts Auffallendes in einer Verbindung mit einem Moleculargewicht von ungefähr 1000, in Anbetracht der neueren Untersuchungen über Isomorphismus. Schon 1865 gelangte MARIGNAC in seiner Arbeit über die Doppel-Fluoride und Oxy-Fluoride von Silicium, Titan, Zinn, Niob und Wolfram, zu dem Schluss, dass zwei Verbindungen, welche je ein Element oder eine Gruppe gemeinsam haben, die den überwiegenden Hauptheil dem Gewichte nach bildet, isomorph sein können, auch wenn die anderen Elemente keine chemische Aehnlichkeit besitzen. Dieser Satz ist durch eine grosse Menge anderweitiger Untersuchungen über die Feldspäthe, Pyroxene, Amphibole, Talke, den Epidot, Vesuvian u. s. w. vollständig bestätigt worden, während die Arbeiten von WYROUBOFF und MALLARD über künstliche Salzmischungen ergeben haben, dass kaum eine Grenze bei solchen Gruppen-Vertretungen gefunden werden kann.

---

[1]) l. c.

Was speciell die isomorphe Ersetzung von zwei Atomen Fluor durch ein Atom Sauerstoff betrifft, so lassen sich auch andere Fälle auffinden, in denen dieselbe angenommen werden muss. So bildet Topas wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von $Al_2 Si O_5$ (Andalusit) mit $Al_2 Si F_{10}$; und erinnern wir uns ferner noch, dass Calciumoxyd gerade wie Calciumfluorid regulär krystallisirt, so bleibt kein theoretischer Grund mehr übrig gegen die Annahme, dass die Zusammensetzung des Apatits durch die Formel $Ca_{10} (PO_4)_6 (O,F_2, Cl_2)$ ausdrückbar ist.